

ЗАЩИТНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ZrO_2/Cr ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110

*С.Е. Ручкин, магистрант гр.0ДМ01,
А.В. Пирожков, магистрант гр. 0БМ01,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30,
тел.(3822)-701-777 доб. 5413
E-mail: ruchkin70@gmail.com*

Циркониевые оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов водо-водяного типа не обладают стойкостью к окислению при высоких температурах (~600 °С и выше). Модификация их поверхности с помощью напыления защитного хромового покрытия методом магнетронного распыления позволяет существенно повысить их защитные параметры при нормальных и аварийных условиях работы реактора [1]. Однако хром имеет достаточно большой коэффициент диффузии в Zr сплавах при высоких температурах, особенно в β -фазе циркония, что является основной проблемой Cr покрытия при высокотемпературном окислении. Для решения данной проблемы предлагается применить многослойное покрытие на основе периодической структуры ZrO_2/Cr , выполняющей роль диффузионного барьера на границе раздела фаз «защитное покрытие-циркониевый сплав». Поэтому цель настоящей работы – определить роль барьерного слоя ZrO_2/Cr на защитные свойства циркониевого сплава Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе.

С помощью ионно-плазменной вакуумной установки было получено две серии покрытий ZrO_2/Cr с шагом периодической структуры 50 и 250 нм. Схема и параметры установки для напыления детально описаны в нашей предыдущей работе [2]. Многослойные покрытия ZrO_2/Cr -50 представляли собой 40 последовательных слоёв ZrO_2 и Cr с толщиной каждого слоя 50 нм, а в качестве защитного верхнего слоя выступал слой хрома, толщиной 1 мкм. Напыление ZrO_2 выполнялось с помощью дуальной магнетронной распылительной системы (мощность - 2 кВт) при соотношении потоков Ar/O_2 как 30/45 см³/мин. Осаждение многослойного покрытия ZrO_2/Cr -250 выполнялось аналогичным образом. В этом случае покрытие представляло собой 8 последовательных слоёв ZrO_2 и Cr с толщиной каждого слоя 250 нм. Для сравнения защитных свойств ZrO_2/Cr покрытий было выполнено их окисление на воздухе при температуре 1100 °С с изотермической выдержкой от 10 до 40 минут. Данные об окислении сплава без покрытия и с однослойным хромовым покрытием были взяты из прошлой работы [2]. До и после окисления проводились гравиметрические измерения образцов на аналитических весах с точностью 10⁻⁴ г.

На рис. 1 показан удельный привес (W) образцов после окисления на воздухе. Видно, что покрытия значительно повышают стойкость сплава Э110 к окислению. Первоначально (10 мин) образец с однослойным Cr покрытием окисляется сильнее ввиду формирования на его поверхности оксидной плёнки (Cr_2O_3) большей толщины. При окислении в течение 20 минут все образцы имеют схожие значения привеса. Однако при дальнейшем увеличении изотермической выдержки (30 и 40 мин) наблюдалось увеличение привеса образца с Cr покрытием по отношению к образцам с ZrO_2/Cr покрытиями. Это указывает на его ускоренное окисление. Такое поведение образцов может быть обусловлено подавлением взаимной диффузии хрома и циркония на границе раздела фаз «покрытие-подложка» за счёт применения многослойной структуры на основе слоёв ZrO_2 и Cr.

В таблице 1 представлен внешний вид образцов до и после окисления. Образцы изменили цвет после испытаний. Наиболее выраженный эффект наблюдается для сплава Э110 без покрытия, он имеет белую поверхность, что указывает на образование ZrO_2 . Все образцы с покрытиями имеют тёмно-зелёный цвет после окисления, указывающий на формирование оксида хрома на их поверхности. Однослойное хромовое покрытие

выдерживает окисление на воздухе без повреждения покрытия до 30 мин, при большей длительности однородность поверхности нарушается.

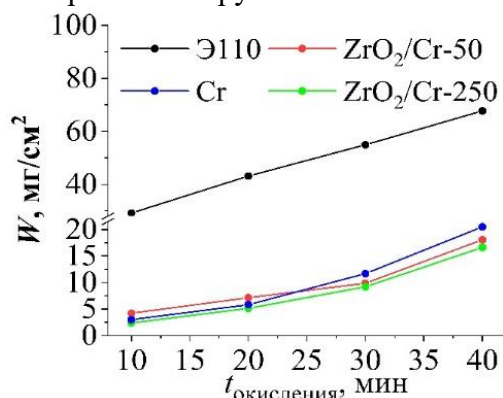


Рис. 1. Удельный привес образцов: Э110 – сплав без покрытия; Э110/Cr – сплав с однослойным Cr покрытием; ZrO₂/Cr-50, ZrO₂/Cr-250 – сплав с покрытиями с чередующимися слоями 50 и 250 нм.

Образцы с многослойными покрытиями ведут себя иначе. После 20 мин окисления на образце ZrO₂/Cr-50 появляются трещины, а при более длительном окислении – отслаивание покрытия и окисление сплава Э110. Покрытие ZrO₂/Cr-250 оказалось более стойким, отслаивание покрытия наблюдается только после 30 мин окисления.

Таблица 1. Внешний вид образцов до и после окисления.

	До окисления	После окисления			
		10 мин	20 мин	30 мин	40 мин
Э110 без покрытия					
Cr					
ZrO ₂ /Cr-50					
ZrO ₂ /Cr-250					

Полученные в настоящей работе результаты демонстрируют высокую эффективность применения многослойных ZrO₂/Cr покрытий для повышения стойкости к окислению сплава Э110 при высоких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00037.

Список литературы:

1. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Tang C., Steinbrück M. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. – 2020. – vol. 175. – article number 108883.
2. Ручкин С.Е., Пирожков А.В., Сиделёв Д.В. Защитное многослойное покрытие CrN/Cr для циркониевых сплавов // Сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – 2021. – С. 295–297.